

CALCIA AND CARBON BRICK

Patent number: JP6247767
Publication date: 1994-09-06
Inventor: NISHIO HIDEAKI; others: 02
Applicant: SHINAGAWA REFRACT CO LTD
Classification:
- international: C04B35/02; C04B35/00; C04B35/52
- european:
Application number: JP19930033879 19930224
Priority number(s):

BEST AVAILABLE COPY

Abstract of JP6247767

PURPOSE: To provide the brick excellent in resistance to slag infiltration, spalling and erosion, removability of molten-steel impurities, etc., by forming the brick with the calcia coated with a fine powder not forming a low-temp. molten material and encapsulated and a carbon material as the main components.

CONSTITUTION: In the calcia and carbon brick with calcia and a carbon material as the main components, the calcia is coated with a fine powder not forming a molten material with the calcia at low temp. to prevent the slaking of calcia, encapsulated and used. Although the chemical or physicochemical process such as interfacial polymerization and coacervation is known as the microcapsulating process, the inorg. material itself is incapable of being treated by such a process, and accordingly the calcia is encapsulated by the physical and mechanical processes. The encapsulated calcia and carbon material are kneaded by ordinary high-speed mixer, kneader mixer, etc., by adding a binder. The coating agent is not released in the kneading process but forms a firm coat.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-247767

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/02		A 8924-4G		
35/00		B 8924-4G		
	1 0 8	8924-4G		
35/52		B		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-33879

(22)出願日 平成5年(1993)2月24日

(71)出願人 000001971

品川白煉瓦株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 西尾 英昭

岡山県岡山市赤田314-8

(72)発明者 内田 茂樹

岡山県備前市伊部1935-1

(72)発明者 流 康博

岡山県備前市東片上390

(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54)【発明の名称】 カルシア・カーボンれんが

(57)【要約】

【目的】 消化を防止したカルシアと炭素材料とからなるカルシア・カーボンれんがを得る。

【構成】 カルシアと低温で溶融物を形成しないマグネシア、ジルコニア、セリア、酸化ランタン、炭化珪素、窒化珪素、天然黒鉛、土状黒鉛、コークス、無煙炭、キッシュ黒鉛、木炭熱分解黒鉛、カーボンブラックから選ばれる無機材料によって被覆したカプセル化したカルシアと炭素材料を主成分とするカルシア・カーボンれんが。

【効果】 耐スラグ浸潤性、耐スポーリング性、耐侵食性、溶鋼不純物の除去等特性が向上した製鋼用の耐火物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルシアと炭素材料を主成分としたカルシア・カーボンれんがにおいて、カルシアと低温で溶融物を形成しない微粉で被覆してカプセル化し、カルシアの消化を防止したカルシアを用いたことを特徴とするカルシア・カーボンれんが。

【請求項2】 カルシアは焼結カルシア、電融カルシアから選ばれる少なくとも一種、炭素材料は天然黒鉛、人造黒鉛、土状黒鉛、コークス、無煙炭、キッシュ黒鉛、木炭熱分解黒鉛、カーボンブラックから選ばれた少なくとも1種、さらにアルミニウム、マグネシウム、ケイ素、リチウム、チタン、クロム、ニッケル、アルミニウム-マグネシウム合金、フェロシリコンから選ばれた少なくとも1種の金属または合金、炭化ホウ素、炭化マグネシウム、炭化ジルコニウム、炭化セリウム、ホウ化マグネシウム、ホウ化ランタン、ホウ化アルミニウム、ホウ化リチウムから選ばれる少なくとも1種の酸化防止剤、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂から選ばれる少なくとも1種の結合剤を含むことを特徴とする請求項1記載のカルシア・カーボンれんが。

【請求項3】 カルシアの粒子をマグネシア、ジルコニア、セリア、酸化ランタン、炭化珪素、窒化珪素、天然黒鉛、土状黒鉛、コークス、無煙炭、キッシュ黒鉛、木炭熱分解黒鉛、カーボンブラックから選ばれる無機材料によって被覆したことを特徴とする請求項1または2に記載のカルシア・カーボンれんが。

【請求項4】 カルシアの被覆物が融点40℃以上のワックス、脂肪酸、高級アルコール、ピッチ、タール、合成樹脂を被覆助剤として形成されたことを特徴とする請求項3記載のカルシア・カーボンれんが。

【請求項5】 カルシアの被覆物がメカノケミカル反応、噴霧法、流動層被覆法によってカプセル化したものであることを特徴とする請求項3記載のカルシア・カーボンれんが。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 製鋼用耐火物として使用される不焼成耐火物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 製鋼用耐火物として、マグネシア・カーボンれんがが一般によく使われている。カルシア系れんがはマグネシア・カーボンれんがに代わるものとして期待されている。それは、高純度カルシアには以下の長所があるからであり、(1) 溶鋼中のスラグ成分である SiO_2 と高融点化合物を作り、溶鋼中の SiO_2 がカルシアとの反応物としてれんがの溶鋼との接触面に付着することにより、鋼の品質向上をもたらすとともに、れんがの付着反応物がれんがを溶鋼から保護し、れんがの侵食を防ぐ。また、スラグの侵入を防止するので、スラグ

の侵入によって起こるスポーリングを防止する。(2) マグネシアに比較して、カーボンとの酸化還元反応が起こり難く、高温下で安定である。(3) マグネシアに比較して、耐熱スポーリング性が高い。(4) アルミニウム存在下でのカルシウムアルミネート系スラグによって、脱硫、脱酸、脱窒の効果がある。(5) 融点が2572℃と高く、また酸素解離圧と蒸気圧も低く熱的に安定である。したがって、溶湯に不純物として混入する可能性が低い。などである。

【0003】 これらの長所にもかかわらず、それらを十分に生かしたカルシア系れんがが今まで一般化しなかった。それはカルシアに次のような深刻な欠点が存在するからである。すなわち、(1) 消化しやすく、大気中の水分と反応し、水酸化カルシウムをつくり、体積膨張を起こすので、れんがにした場合、崩壊してしまう。

【0004】 (2) れんがに金属を添加した場合、金属が酸化されてその酸化物とカルシアとが低融物をつくり、耐侵食性が低下し、れんがのクリープやへたりをおこし易い。これらの欠点を解消するために、従来、次のような対策がとられてきた。すなわち、(1) マグネシアとカルシアとの合成クリンカーの利用。(2) 電融カルシアの利用。(3) カルシアの表面に二酸化炭素との反応によって厚さ1 μm 以下の炭酸カルシウムを被覆処理する方法。(4) れんが中に TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等のカルシア消化防止剤を数%添加して粒界等をガラス化する。等の方法である。

【0005】 しかし、これらの対策は、(1) マグネシアとカルシアとの合成クリンカーは、ある程度マグネシアによってカルシアを包含したものではあるが、クリンカーの表面にカルシアが現れており、反応面積を低減してはいるが、完全に消化を防止できるものではない。

(2) マグネシアの場合は、電融化により消化防止の効果が大きくなるが、カルシアではほとんど効果がない。

(3) 原料自体の耐消化性は増しているが、原料を混練して成形し煉瓦にする過程においては容易に炭酸カルシウムの被覆層が剥がれ、煉瓦としての耐消化性がなくなっている。(4) 完全にカルシアの表面を被覆しているのではないので、消化防止にはならず、かえって低融点物が存在するので、れんがの使用中に、クリープによるれんがのへたりや溶湯中への不純物の混入、スラグによるれんがの侵食の増大が起こる等の理由により未だ成功していないのが実状である。また、添加した金属が酸化物を作った場合に、カルシアと金属酸化物との反応物が生成されないようにする対策については、まったく講じられていないのが現状である。以上のように、今までに、消化の防止対策が種々とられてきているが、十分なものが得られず、未だ実用に到っていない。

【0006】 一方、炭素材料には炭素材料の熱膨張係数の低さ、熱伝導率の高さ等に由来する耐スポーリングの

高さや耐スラグ浸潤性の高さなどの長所があるが、カルシアの欠点故に、カルシアと炭素材料とを組み合わせたれんががつくられていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、カルシア原料およびカルシア原料を使って製造したれんが中のカルシアについても、消化を完全に防止し、製鋼用耐火物として、カルシアと炭素材料との組み合わせによって、カルシアの長所と炭素材料の長所との両方の長所が生きるような、耐スラグ浸潤性、耐スポーリング性、耐侵食性、溶鋼不純物の除去等の優れた特性を備えたれんがを提供することを課題とするものである。

【0008】また、金属、酸化防止剤等の添加によって、カルシアとの低融物が作られないように対策を講じ、金属が十分にその効果を発揮できるようにしたれんがを提供することを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は種々検討を行った結果、カルシアの被覆剤として、マグネシア、ジルコニア、セリア、酸化ランタン、炭化珪素、窒化珪素、天然黒鉛、人造黒鉛、土状黒鉛、コークス、無煙炭、キッシュ黒鉛、木炭熱分解黒鉛、カーボンブラック等の無機原料を使用することによって、カルシアと被覆剤とが室温から1600℃までの間で反応せず、従って低融物を作らないことを確認し、これらを被覆剤として使用するものである。

【0010】また、カルシアの個々の粒子を完全に被覆する方法として、本発明者は種々検討し、通常の耐火物の製造に使用される混練装置、すなわち、高速ミキサー、万能型ミキサー、プラネタリーミキサー、アイリッヒミキサー、ニーダーミキサー等によっては部分的な被覆物しか得られず、しかも強固に付着したものとはならないが、これに対して、マイクロカプセル化方法を使用することによって、完全な被覆物が得られることを見いだした。

【0011】マイクロカプセル化方法には界面重合法やコアセルベーション法などの化学的製法や物理化学的製法が知られているが、無機原料自体をこのような方法で扱うことはできないので、物理的・機械的方法によってカプセル化を行う。

【0012】すなわち、一つはメカノケミカル反応を利用する方法である。あらかじめカルシアの粒径の10分の1以下に調整した前記の各種被覆剤の粉粒体とカルシアの粉粒体とを高速気流中で衝突させ、カルシアの各粉粒体の表面に微粉の被覆剤をメカノケミカル反応によって、固着させて強固なカプセルを作製する方法である。また、他の方法は、あらかじめ被覆助剤にてカルシアの各粒子の表面に微粉の被覆剤を仮に付着積層させておき、つぎに、高速気流中で仮に被覆剤を付着させたカルシアの各粒同士を衝突させて、そのときに生じるメカノ

ケミカル反応によって、被覆剤を固着させて強固なカプセルを作製する方法である。

【0013】被覆剤の粒径は、カルシアの粒径の10分の1以下の大きさとすることが必要である。カルシアの粒径の10分の1を超えると、被覆剤を積層させてもカルシア粒子を完全には被覆することができないので、被覆剤の粒径はカルシアの粒径の10分の1以下にすることが必要である。

【0014】他の被覆方法として、噴霧法や流動層被覆法等のカプセル化方法も利用できる。被覆助剤を使用する場合は、被覆助剤であるトルエン、キシレン、アセトン、テレピン油、ナフサ、ベンゼン、ヘキサン、メチルエチルケトン等の溶剤に溶解したワックス、あるいはベンゼン、石油エーテル、アントラセン油・ピリジン、メタノール等の溶剤に溶かしたピッチ、あるいはエタノール、メタノール、エチレングリコール、トルエン、キシレン、ヘキサン等の溶剤に溶かしたフェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、シリコーン樹脂、あるいはメタノール、エタノール等の溶剤に溶かした脂肪酸または高級アルコール、あるいはそれらを組み合わせた被覆助剤中に粒径が100μm以下でカルシアの粒径の10分に1以下の前記無機原料を被覆助剤の量に対して50重量部以下を添加分散させることができる。ここで、粒径が100μmを超えると分散性が悪く、沈降物となるので、望ましくない。また、50重量部以上を混入すると粘度が高くなり被覆剤がカルシアの表面に部分付着を起こし、緻密な付着層を得ることができず望ましくない。

【0015】被覆は、被覆剤、被覆助剤、溶剤からなる溶液、または溶剤中に被覆剤を分散させた溶液のみをカルシアとともに噴霧装置内または流動層装置内に投入することにより、溶剤がカルシア粒の1粒1粒の表面に付着、展性し、続いて溶剤が揮発する動作が連続して起こることにより被覆剤及び被覆助剤がカルシアを被覆したカプセルを得ることができる。

【0016】また、被覆助剤の融点は40℃以上であることが必要である。40℃未満であると、溶剤が揮発した後も依然として室温において被覆助剤が液状の状態にあり、カプセルを形成することができない。

【0017】以上のようにして得られた、カプセル化したカルシアを炭素材料と一緒に通常の高速ミキサー、ニーダーミキサー等の混練機を使いバインダーを添加して混練する。この混練工程中、被覆剤は剥がれず強固な被覆を形成している。この混練配合物の構成は、カプセル化したカルシアを95～60重量部と炭素材料を5～40重量部配合したカルシア・カーボンれんがが望ましい。

【0018】カプセル化したカルシアが95重量部を越えて、炭素材料が5重量部を下回ると、相対的に炭素材料が少なくなり、炭素材料の特徴である耐スポーリング性の高いれんがを提供できなくなり、また、カプセル化

したカルシアが60重量部以下であると、カルシアの量が相対的に少なくなり、カルシアの特徴である耐スラグ浸潤性、耐侵食性および溶鋼不純物除去機能の高いれんがを提供できなくなる。

【0019】本発明のカルシア・カーボンれんがには金属粉末、酸化防止剤を添加することができる。金属の添加によって、炭素材料の酸化防止とれんがの強度を付与する効果を発揮するが、同時に、れんがの使用中に金属が酸化されて、金属酸化物が生成されたときに、熱間においてカルシアと金属酸化物とが反応し低融物を生成することが考えられる。この低融物は、カルシア・カーボンれんがの持つ耐侵食性、耐スラグ浸潤性、耐クリープ性等の特性を大幅に劣化させるものである。しかし、本発明のカルシア・カーボンれんがにおいては、カルシアと低融物を作らない無機原料をカルシアの被覆剤に使用し、カルシアをカプセル化しているので、れんがの使用においても被覆剤が障壁効果を持ち、金属酸化物とカルシアとが反応せず、したがって低融物の生成に到らない。

【0020】また、酸化防止剤も同様に、自ら酸化されて酸化物を作っても、金属の場合と同様に、被覆剤が障壁効果を持ち、カルシアと反応しない。したがって、本発明のカルシア・カーボンれんがはその本来の特性である耐スラグ浸潤性、耐スポーリング性、耐侵食性、溶鋼不純物の除去等の優れた特性を熱間においても保持し、しかも、金属や、酸化防止剤の添加が可能になるので、いっそう優れた特性を発揮する。

【0021】金属粉末には、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、フェロシリコン、リチウム、チタン、クロム、ニッケル等の金属、アルミニウム-マグネシウム等の合金、ホウ化マグネシウム、ホウ化ランタン、ホウ化アルミニウム、ホウ化リチウムあるいはそれらを2種以上使用したものを使用することができ、また添加量は、カルシアおよび炭素材料100重量部に対して、外掛けで10重量部以下が望ましい。10重量部を越えると、金属量が大きくなりすぎ、熱間で金属と炭素材料との反応物である炭化物や金属酸化物が多くなり、その結果カルシアおよび炭素材料の特性を発揮できなくなる。また、酸化防止剤についても、炭素材料よりも酸化され易い炭化ホウ素、炭化マグネシウム、炭化ジルコニウム、炭化セリウム等の炭化物を使用するのが望ましく、金属粉末と同様の理由により10重量部以下の添加量が望ましい。

【0022】また、本発明のカルシア・カーボンれんがの成形体を得るために使用する結合剤は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂、またはそれらの混合物、ピッチ、樹脂とピッチの混合物、または塩化カルシウムを通常の混練過程で添加して使用することができる。その使用量は、外掛けで1~10重量部が望ましい。1重量部未満であると、結合剤としての効

果がなく、成形体を得ることができない。また、10重量部を越えると、熱間で結合剤の揮発分が揮発した後に気孔が多く形成され、また気孔径も大きくなり、れんがの特性を低下させるので望ましくない。

【0023】さらに、本発明のカルシア・カーボンれんがにおいて、カルシア粒子の粒度構成割合のうち、0.3mm以下の微粉部分にマグネシア、ジルコニア、セリア、酸化ランタン、炭化珪素、窒化珪素のいずれかの原料を複数組み合わせ、カルシア原料に置き換えてカルシア原料100重量部に対して0~40重量部をカプセル化せずに使用することができる。れんがの粒度構成において、適切な組織を得るために適当量の微粉を添加することが一般的であるが、本発明においても、カプセル化したカルシアの微粉を添加するのが最適であるが、カプセル化の工程を経ないカルシア以外の他の原料の微粉を添加することも可能である。この場合には、純粋のカルシア・カーボンれんがに比べて特性は落ちるが製造しやすいれんがを作ることでもある。また、本発明では室温から1600℃までの間で、カルシアと低融物を作らない無機原料を併用することができる。その使用量はカルシア原料の100重量部に対して、40重量部以下が望ましい。40重量部を越えると、カルシアおよび炭素材料の特性を低下させ、また現在一般的に製鋼用耐火物として使用され、耐用性の非常に高いマグネシア・カーボンれんがに比べて特性が低いれんがになる。

【0024】

【作用】カルシアと熱間において低融物を作らない無機原料を被覆剤にしたカプセル化カルシアを使用することにより、消化を完全に防止したカルシア・カーボンれんがを作ることができ、それによりカルシアと炭素材料の長所を生かした製鋼用耐火物を提供でき、耐スラグ浸潤性、耐スポーリング性、耐侵食性、溶鋼不純物の除去等の優れた特性を備えたれんがを提供できる。また、このカルシア・カーボンれんがに金属粉末、酸化防止剤を適当量添加することにより、熱間強度の向上や酸化防止が図られ、さらに特性が優れたカルシア・カーボンが得られる。

【0025】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を詳細に説明する。

実施例1

（試料の作製）本発明の試料番号1~11および試料番号14~32は、以下のようにして作製した。カルシア原料と表1~表4に記載の各被覆剤を、メカノケミカル反応を利用した被覆装置によって成膜する。図1には、メカノケミカル反応用の成膜装置1の蓋体を取り除いた図を示しているが、あらかじめカルシア原料と被覆すべき材料を混合して、カルシア原料に被覆材を付着させた後に、投入口2から成膜装置1に投入し、投入口の開閉弁3を閉じる。投入された微粉末は装置の中心部の開口

4から装置内へ落下する。装置内ではブレード6を有するロータ5が1分間に10000回転程度の高速で回転する。その結果、投入された微粉末は、ブレードによって装置の外壁を兼ねたステータ7と衝突しながら装置内を運動して成膜が行われる。外壁には保温用のジャケットを設けてその内部には熱媒体を循環し、装置内部の温度を所定の温度に保持することが行われる(図示しない)。また、装置には循環管路8が設けられており、一部の微粒子は再度開口に循環し成膜が進行する。成膜装置内では、5分間程度の高速回転によって成膜が行われ、成膜が終了した微粒子は排出弁9を開くことによって排出口10から取り出される。

【0026】また、被覆助剤を利用する場合は、被覆装置への投入前に、通常の耐火物の製造に使用されるハイスピードミキサー中にカルシア原料と被覆助剤を投入して混練を行い、被覆助剤をカルシア原料の周りに十分に付着させておき、次に被覆助剤を投入して、被覆助剤の付着性を利用してカルシア原料の周りに、被覆助剤を仮に付着させ、仮に被覆助剤が付着したカルシア原料を被覆装置内に投入し、同様にしてカプセル化カルシア原料を得る。以上の操作で作製されたカプセル化カルシア原料を、表中に記載の所定量を取って、ハイスピードミキサーに投入し、ついで表中の結合剤を所定量添加し混練を開始する。5分間混練後、表中に記載の炭素材料を所定量投入し、さらに5分間混練を行う。つぎに、表に記載の金属粉末、酸化防止剤、微粉の所定量添加する。添加後、さらに10分間混練を行い、混練を終了して混練物を排出する。

【0027】混練物を230mm×114mm×65mmの並形サイズとなるよう、オイルプレスにて147MPaの成形圧力で10回締めを行い、成形体を得る。この成形体を、180℃に10時間保持したベーキングの工程を経て、試験品を得る。さらに、この試験品から表に記載の試験内容に応じて、試験片を切り出し供試体とし、得られた結果を表1～表4に示す。

【0028】(試験方法)

①消化性能

消化性原料の試験方法(JIS R2211-77)に準じて、試料をオートクレーブ中で5気圧、151℃の蒸気で消化試験を行い、試験前後の圧縮強さの低下率によって下記の式によって求めた数値である。

$$C = (C_1 - C_2) \times 100$$

ただし、 C_1 は試験前、 C_2 は試験後の圧縮強さを示すなお、試験は、不焼成の試料と1000℃焼成後の試料

の2種類の試料について行った。

②スポーリング指数

室温にある試料を1000℃の金属アルミニウムの溶湯に浸漬したときに、亀裂の発生にともない発生する音波、AE波(Acoustic Emission)を検出し、音波をカウントし、比4の試料を100として指数化した値である。数値が小さいものほど、耐スポーリング性が良い。

【0029】③侵食指数

JIS R2214-75に準じて行った侵食試験において、試験後のるつぼ試料の切断面を調べ、スラグによる侵食面積を最初の試料の全切断面積で除した値である。

④スラグ浸潤指数

侵食指数の試験において、試料の境界とスラグの浸潤到達境界とで囲まれた面積を最初の試料の全切断面積で除した値である。この数値が高いものほど、耐スラグ浸潤性が低い。

⑤溶鋼不純物除去性能

該当試料によって作製した高周波真空誘導加熱溶解炉中に、硫黄濃度を調整した1kgの電解鉄を入れて、1600℃に加熱して得られた溶湯中に、1気圧のアルゴン雰囲気下でアルミニウムを50g添加した後に、不透明石英管を用いて溶鉄を10g吸引採取し、水中で急冷した後、硫黄の濃度を燃焼容量法によって測定し、初期濃度との比をもって判定した数値である。この数値が高いものほど、溶鋼不純物除去機能が低いと言える。

【0030】⑥酸化重量減少指数

試料を室温から1,000℃まで、大気雰囲気中で加熱したときの試験前の試料重量から試験後の試料重量を差し引いた値を試験前の試料重量で除した値を指数化したものである。この数値が高いものほど、酸化され易いと言える。

【0031】⑦熱間強度低下指数

JIS R2213-78に則って試験を行った。室温で測定した試料の曲げ強度値から1400℃の熱間で測定した曲げ強度値を引いた値を室温で測定した曲げ強度値で除した値を指数化したものである。この数値が高いものほど、熱間強度低下率が高いと言える。

⑧総合評価

①から⑦の試験での数値を合計して数字の小さなものから順に並べて順位をつけたものである。

【0032】

【表1】

	試料番号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
カルシアの種類 (粒径 $1\sim0.3\mu\text{m}$)	焼結カルシウム	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
カルシアの量	80	80	70	60	80	80	80	80
被覆剤の種類 (粒径 $1\sim10\mu\text{m}$)	珪酸ナトリウム	同左	同左	同左	カーボンブラック	珪酸ナトリウム	珪酸ナトリウム	炭化ケイ素
被覆助剤の種類	フェノール樹脂	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
炭素材料の種類 (粒径 $0.2\mu\text{m}$ 以下)	天然黒鉛	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
炭素材料の量	10	20	30	40	20	20	20	20
金属粉末の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
金属粉末の量	0	0	0	0	0	0	0	0
酸化防止剤の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤の量	0	0	0	0	0	0	0	0
微粉の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
微粉の量	0	0	0	0	0	0	0	0
結合剤の種類	フェノール樹脂	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
結合剤の量	3	3	3	3	3	3	3	3
被覆の方法	スプレー法 反応	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
消化性能(ベーキング後)	0	0	0	0	0	0	0	0
消化性能 (1000°C 焼成後)	0	0	0	0	0	0	0	0
ベーキング指数	10	0	0	0	0	0	0	0
侵食指数	10	5	10	20	5	5	5	5
スウェーデン湿度指数	15	10	15	30	10	10	10	10
溶融不純物除去指数	10	20	30	40	20	20	20	20
酸化重量減少指数	5	10	25	40	10	10	10	10
熱間強度低下指数	20	30	40	50	30	30	30	30
総合評価(評価)	20	25	28	29	25	25	25	25

	試料番号							
	9	10	11	12	13	14	15	16
カルシアの種類 (粒径1~0.3mm)	電融カルシウム	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
カルシアの量	80	80	80	80	80	80	80	80
被覆剤の種類 (粒径1~10μm)	カルシウム	カルシウム	カルシウム	カルシウム	同左	同左	同左	同左
被覆助剤の種類	フェノール樹脂	同左	同左	同左	同左	—	フェノール	ビニル
炭素材料の種類 (粒径0.2mm以下)	天然黒鉛	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
炭素材料の量	20	20	20	20	20	20	20	20
金属粉末の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
金属粉末の量	0	0	0	0	0	0	0	0
酸化防止剤の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤の量	0	0	0	0	0	0	0	0
微粉の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
微粉の量	0	0	0	0	0	0	0	0
結合剤の種類	フェノール樹脂	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
結合剤の量	3	3	3	3	3	3	3	3
被覆の方法	スプレー法 反応	同左	同左	噴霧法	流動 層法	スプレー法 反応	同左	同左
消化性能(ベーキング後)	0	0	0	0	0	0	0	0
消化性能 (1000℃焼成後)	0	0	0	0	0	0	0	0
スケーリング指数	0	0	0	0	0	0	0	0
侵食指数	0	0	0	0	0	0	0	0
スケーリング指数	0	0	0	0	0	0	0	0
溶融不純物除去指数	20	20	20	20	20	20	20	20
酸化重量減少指数	10	10	10	10	10	10	10	10
熱間強度低下指数	30	30	30	30	30	30	30	30
総合評価(順位)	7	7	7	7	7	7	7	7

	試 料 番 号							
	17	18	19	20	21	22	23	24
カルシアの種類 (粒径 $1\sim0.3\mu\text{m}$)	電融 カルシ	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
カルシアの量	80	80	80	80	80	80	80	80
被覆剤の種類 (粒径 $1\sim10\mu\text{m}$)	珪酸 カルシ	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
被覆助剤の種類	高級 アルコール	-	-	-	-	-	-	-
炭素材料の種類 (粒径 0.2mm 以下)	天然 黒鉛	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
炭素材料の量	20	20	20	20	20	20	20	20
金属粉末の種類	-	-	-	-	-	アルミニウム	ケイ素	Al-Mg 合金
金属粉末の量	0	0	0	0	0	2	2	2
酸化防止剤の種類	-	-	-	-	-	炭化 物素	同左	同左
酸化防止剤の量	0	0	0	0	0	2	2	2
微粉の種類	-	-	-	-	-	-	-	-
微粉の量	0	0	0	0	0	0	0	0
結合剤の種類	フェノール 樹脂	ポリア 樹脂	シリコン 樹脂	塩化 カルシウム	ビニル	フェノール 樹脂	同左	同左
結合剤の量	3	3	3	3	3	3	3	3
被覆の方法	溶剤蒸気 反応	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
消化性能(ペーキング後)	0	0	0	0	0	0	0	0
消化性能 (1000°C 焼成後)	0	0	0	0	0	0	0	0
ペーキング指数	0	0	0	0	0	10	10	10
侵食指数	0	0	0	0	0	0	0	0
スグー湿潤指数	0	0	0	0	0	0	0	0
溶網不純物除去指数	20	20	20	20	20	20	20	20
酸化重量減少指数	10	10	10	10	10	5	5	5
熱間強度低下指数	30	30	30	30	30	0	0	0
総合評価(順位)	7	7	7	7	7	2	2	2

	試 料 番 号							
	25	26	27	28	29	30	31	32
カルシアの種類 (粒径1~0.3 μ m)	電融カルシウム	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
カルシアの量	80	80	80	80	80	80	80	80
被覆剤の種類 (粒径1~10 μ m)	マグネシア	同左	同左	同左	同左	同左	同左	カーボンプラック
被覆助剤の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
炭素材料の種類 (粒径0.2 μ m以下)	天然黒鉛	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
炭素材料の量	20	20	20	20	20	20	20	20
金属粉末の種類	酸化マグネシウム	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
金属粉末の量	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化防止剤の種類	炭化水素	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
酸化防止剤の量	2	2	2	2	2	2	2	2
微粉の種類	—	マグネシア	同左	同左	ジメチルセリ	炭化水素	—	—
微粉の量	0	20	10	5	10	10	10	0
結合剤の種類	フェノール樹脂	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
結合剤の量	3	3	3	3	3	3	3	3
被覆の方法	マグネシア反応	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
消化性能(ベーキング後)	0	0	0	0	0	0	0	0
消化性能 (1000℃焼成後)	0	0	0	0	0	0	0	0
ベーキング指数	10	40	20	15	20	20	20	10
侵食指数	0	20	10	5	10	10	10	0
スグー指数	0	30	20	10	20	20	20	0
溶鋼不純物除去指数	20	20	20	20	20	20	20	20
酸化重量減少指数	0	0	2	3	2	2	2	7
熱間強度低下指数	0	0	0	0	0	0	0	0
総合評価(順位)	1	27	21	6	21	21	21	5

【0036】実施例2

表2の試料番号12の各原料を使用して、カルシア原料をカプセル化した。カプセル化は、噴霧法によって行った。図2には、噴霧法による被覆装置を説明する。カルシア原料35重量部、被覆助剤であるフェノール樹脂を1重量部、カルシア原料の粒径の100分の1の粒径を有する被覆剤であるマグネシア原料4重量部を、60重量部のエタノール中に投入し、攪拌して図2に示す被覆装置の原料とした。原料は原液ポンプ11で圧送して、アトマイザー12によって80℃の雰囲気乾燥室13に噴霧する。乾燥室内でエタノールは揮発し、フェノール樹脂およびマグネシウム原料でカプセル化されたカルシア原料が得られ、カプセル化したカルシア原料は、サイクロン14によって吸引されて製品受器15に集めら

れる。得られたカプセル化カルシア原料を実施例1と同様にして成形体を作製し、実施例1と同様の試験方法で評価をし、その結果を表2に示す。

【0037】実施例3

表2の試料番号13の各原料を使用して、カルシア原料をカプセル化した。カルシア原料をカプセル化する際に、流動層法を利用してカプセル化カルシア原料を作製した。図3に流動化法による被覆装置を説明する。流動層被覆装置16は、下部に空気流入用の分散板17を有し、装置の下部にノズル18を有している。流動層被覆装置内にあらかじめカルシア原料100重量部を入れ、分散板から流入する空気によって80℃の雰囲気中で流動状態とし、エタノール100重量部にカルシア原料の100分の1の粒径を有する被覆剤であるマグネシア原

料を、ノズルから上方へ向かって噴霧する。溶剤のエタノールは、揮発してマグネシアおよびフェノール樹脂でカプセル化されたカルシア原料が得られる。得られたカプセル化カルシア原料を前記と同様にして実施例1と同様にして試料番号13の成形体を作製し、実施例1と同様の試験方法で評価をし、その結果を表2に示す。

【0038】比較例

比1～比8の試料は、表5に記載の各材料に電融カルシア、または電融マグネシアの所定量を、ハイスピードミキサーに投入し、結合剤を所定量添加して混練を5分間*10

*行う。ついで、炭素材料を所定量投入し、さらに5分間混練を行う。つぎに、表5に記載の金属粉末、酸化防止剤、微粉の所定量を添加する。10分間混練後、混練物を排出し、実施例1と同様に成形して成形体を作製した後に、実施例1と同様に評価し、その結果を表5に示す。以上の試験により、本発明品は、耐消化性、耐スポーリング性、耐侵食性、耐スラグ浸潤性、溶鋼不純物の除去性能等の高いれんがであることがわかった。

【0039】

【表5】

	試料番号							
	比1	比2	比3	比4	比5	比6	比7	比8
カルシアの種類 (粒径1~10 μ m)	電融 カルシア	同左	同左	電融 マグネシア	同左	同左	同左	同左
カルシアの量	80	80	80	80	80	80	80	80
被覆剤の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
被覆助剤の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
炭素材料の種類 (粒径0.2mm以下)	天然 黒鉛	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
炭素材料の量	20	20	20	20	20	20	20	20
金属粉末の種類	—	7%ニッケル	同左	—	7%ニッケル	同左	同左	同左
金属粉末の量	2	2	0	—	0	2	2	2
酸化防止剤の種類	炭化 矽素	同左	同左	—	同左	同左	同左	同左
酸化防止剤の量	2	2	2	—	2	2	2	2
微粉の種類	—	—	マグネシア	—	—	マグネシア	シリカ	炭化 矽素
微粉の量	0	20	10	—	—	10	10	10
結合剤の種類	フェノール 樹脂	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
結合剤の量	3	3	3	3	3	3	3	3
被覆の方法	—	—	—	—	—	—	—	—
消化性能(ベーキング後)	100	100	100	50	50	50	50	50
消化性能 (1000℃焼成後)	100	100	100	80	80	80	80	80
スポーリング指数	0	10	30	100	100	100	100	100
侵食指数	0	0	10	30	30	50	50	50
スラグ浸潤指数	0	0	20	50	50	70	70	70
溶鋼不純物除去指数	20	20	20	100	100	100	100	100
酸化重量減少指数	10	5	2	10	2	2	2	2
熱間強度低下指数	30	100	100	30	0	0	0	0
総合評価(順位)	30	31	33	32	34	35	35	35

【0040】

【発明の効果】本発明のカルシア・カーボンれんがは、カルシアと熱間において低融物を作らない無機原料を被覆剤にしたカプセル化カルシアを使用することにより、消化を完全に防止したカルシア・カーボンれんがを作ることができ、それにより耐スラグ浸潤性、耐スポーリン

グ性、耐侵食性、溶鋼不純物の除去等特性が向上したれんがが提供することができ、また、さらにこのカルシア・カーボンれんがに金属粉末、酸化防止剤を適量添加することにより、熱間強度の向上や酸化防止が図られ、カルシア・カーボンれんがの特性がさらに向上したれんがが得られ、製鋼用の耐火物として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】メカノケミカル反応による被覆装置の一例を示す図である。

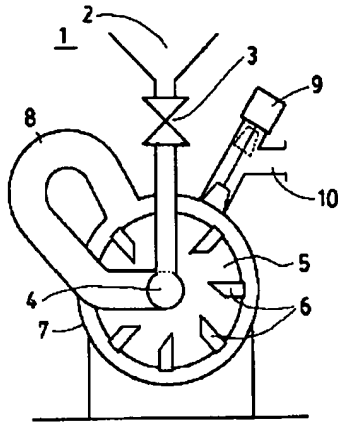
【図2】噴霧法による被覆装置の一例を示す図である。

【図3】流動層による被覆装置の一例を示す図である。

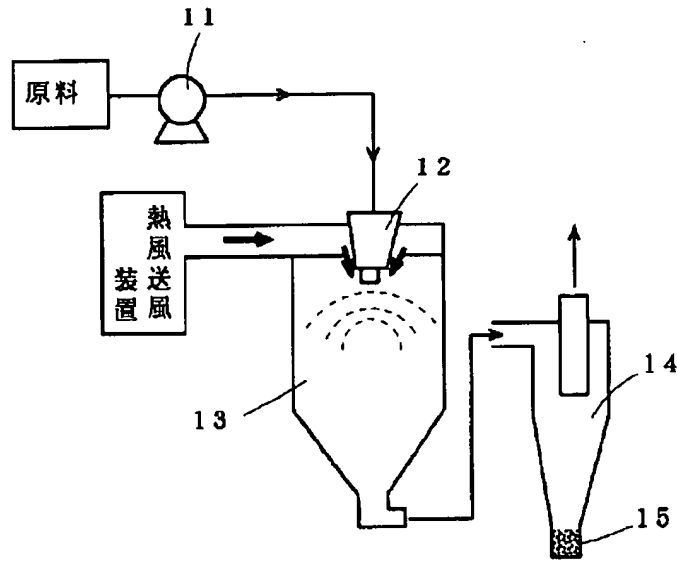
【符号の説明】

1…成膜装置、2…投入口、3…開閉弁、4…開口、5…ロータ、6…ブレード、7…ステータ、8…循環管路、9…排出弁、10…排出口、11…原液ポンプ、12…アトマイザー、13…乾燥室、14…サイクロン、15…製品受器、16…流動層被覆装置、17…分散板、18…ノズル

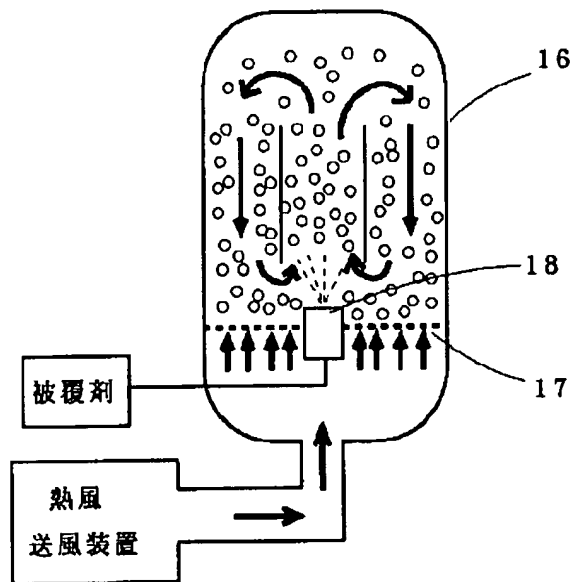
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.